

## ベンゾフェノン側鎖をもつメタクリル系共重合体の 溶液粘度の測定と流体力学的体積の見積

椿山 教治\* 横平 淳\* 土田 亮\*\*  
大矢 精治\* 橋谷 茂雄\*\*\*

### Measurements of Solution Viscosities and Evaluation of Hydrodynamic Volumes of Polymethacrylates with Benzophenone Pendant Group

Kyoji TSUBAKIYAMA, Atsushi YOKOHIRA, Akira TSUCHIDA,  
Seiji OHOYA and Shigeo HASHIYA

(Received Aug. 31, 1999)

Intrinsic viscosities ( $[\eta]$ ) of benzene solutions of poly[4-methacryloyloxybenzophenone (MBP)-*co*-methyl methacrylate]s (BPX, X is the mol % of MBP, X = 1~100), which were prepared by radical polymerization and fractionated by GPC, were measured at 30°C using an Ubbelohde viscometer. Values of  $[\eta]$  obtained by Huggins plots were in good agreement with those by Fuoss-Mead plots. Hydrodynamic volumes of the random coils were evaluated from the  $[\eta]$  values and the molecular weights.

**Key Words :** Poly(4-methacryloyloxybenzophenone-*co*-methyl methacrylate),  
Intrinsic Viscosity, Huggins Plot, Hydrodynamic Volume

#### 1. 緒言

高分子系の光化学反応では発色団間の電子的相互作用に基づく励起エネルギー移動などの光物理過程が重要な役割を果たしている<sup>1,2)</sup>。高分子におけるエネルギー移動は分子内と分子間、すなわち、1つの高分子鎖内の発色団間の分子内 (intrachain) エネルギー移動と異なる高分子鎖の発

\* 生物応用化学科

\*\* 岐阜大学工学部応用化学科

\*\*\* 技術部

色団間の分子間 (interchain) エネルギー移動の2つの場合に分けて考えられている。皮膜などの個体高分子では分子内と分子間の両方が関与する<sup>2,3)</sup>。一方、高分子希薄溶液では主に前者の分子内のエネルギー移動が関与すると考えられる。この分子内過程では高分子鎖に沿ってエネルギーの移動が起こり、光励起エネルギーは反応部位あるいはエキシマー (励起二量体) 形成部位まで到達し、そこで反応や発光 (あるいは発熱) することによって消失されると考えられている。また、1つの高分子鎖上の2個以上の三重項発色団が同時に光励起 (レーザー光による高密度励起) される場合には、三重項-三重項 (T-T) 消滅過程が重要になることが知られている<sup>1,3)</sup>。このような高分子に特有の励起エネルギー緩和過程を理解することは高分子の光化学反応機構の解明や光機能高分子の分子設計において重要である。

我々は側鎖に芳香族ケトン発色団<sup>4)</sup>をもつビニル系高分子溶液のレーザー分光法による研究より、分子内の三重項移動や T-T 消滅を含む励起エネルギー緩和過程を調べてきている<sup>5)</sup>。しかしながら、これらの結果をより定量的に評価するためには、溶液中での高分子鎖の広がり、すなわち糸まり (ランダムコイル) の大きさを表す尺度である流体力学的体積あるいは平均二乗回転半径を知る必要がある。これらの情報は粘度法あるいは光散乱法などより求めることができるが、本研究のように高分子試料が少なく分子量があまり大きくない場合には、前者の方法が最も簡便で適当な方法であると考えられる。

本研究では、上記の目的のために側鎖にベンゾフェノンをもつメタクリル系共重合体 (BPX) のベンゼン溶液の粘度測定を行って固有粘度を決定し、流体力学的体積の評価を試みた。

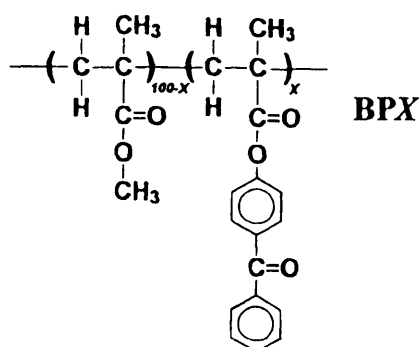


Fig. 1. Molecular structure of BPX polymers ( $X = 1 \sim 100$ ).

## 2. 実験

### 2.1 ポリマー試料の調製と分別

本研究で用いた BPX ポリマーは 4-メタクリロイルオキシベンゾフェノン (MBP) とメタクリル酸メチル (MMA) のランダム共重合体である。ここで、 $X$  は MBP モノマー単位のモル%を表している (図 1)。MBP モノマーはジクロロエタン中で 4-ヒドロキシベンゾフェノンとメタクリル酸クロライドより合成し、シリカゲルカラムクロマトにより精製した<sup>3,6)</sup>。ポリマー BPX はベンゼン中 60°C で開始剤 AIBN を用いて脱気封管ラジカル重合法によって調製し、ジクロロメタン溶液からメタノールへの再沈殿により精製した。ポリマー BPX の組成  $X$  はベンゾフェノンの吸収帯 ( $\lambda_{\max} = 338.5 \text{ nm}$ , ジクロロメタン中) の吸光度より決定した。また分子量は GPC (東ソー HLC 802 UR, G4000H8 x 2, ポリスチレン換算) より求めた。分子量分布のより狭いポリマー試料を得るために、フラクションコレクター付 GPC を用いてクロマト曲線の中央部のみを分取した。分別前後の GPC 曲線の例を図 2 に示す。また、重合結果および分別前後の重量平均分子量  $M_w$  と数平均分子量  $M_n$  をまとめて表 1 に示す。このような分別により、分子量の多分散性の尺度  $M_w/M_n$  が 1.6~2.2 から~1.3 へとかなり小さくなっていることがわかる。本研究では、このような比較的狭い分子量分布をもつ共重合体 BPX を用いた。

Table 1. Preparations of Poly[4-methacryloyloxybenzophenone (MBP)-co-methyl methacrylate]s: BPX (X denotes the mol % of MBP, X = 1~100)

Polymer BPX	Polymerization <sup>a</sup>					Fractionation <sup>b</sup>		
	Conv. /wt%	MBP /mol %	Mw /10 <sup>4</sup>	Mn /10 <sup>4</sup>	Mw/Mn	Mw /10 <sup>4</sup>	Mn /10 <sup>4</sup>	Mw/Mn
BP 1	23	1.3	31.4	19.5	1.61	27.6	21.4	1.29
BP 3	23	3.0	24.4	14.1	1.73	27.8	21.6	1.28
BP 6	26	5.7	21.6	11.6	1.87	24.7	19.4	1.27
BP 9	26	9.0	20.7	10.5	1.96	25.1	19.3	1.30
BP 14	28	14.3	21.3	9.9	2.15	24.9	17.1	1.46
BP 15	29	14.5	18.5	10.0	1.84	21.7	16.9	1.29
BP 22	25	21.7	22.8	12.7	1.79	23.1	17.4	1.33
BP 24	31	23.7	21.4	10.5	2.04	23.8	17.8	1.33
BP 32	38	31.8	19.9	10.3	1.93	24.3	18.3	1.33
BP 44	32	44.3	17.5	8.1	2.16	24.7	18.8	1.31
BP 65	36	65.4	17.8	8.6	2.08	21.7	16.3	1.33
BP 100	35	100.0	16.0	7.4	2.16	18.7	13.9	1.35

<sup>a</sup> Polymerized at 60°C for 5 h with AIBN ( $5 \times 10^{-3}$  M) in benzene and purified by reprecipitations.

<sup>b</sup> Fractionated by GPC.

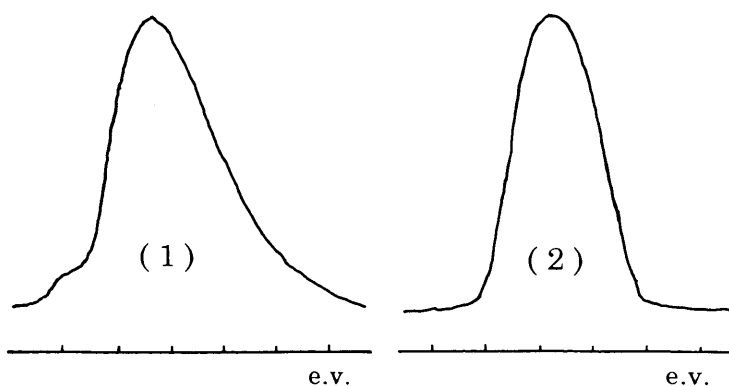


Fig. 2. GPC chromatograms for polymer (BP15): (1) original, (2) fractionated.

## 2.2 粘度測定

ガラスフィルター付ウベローデ型毛管粘度計 (水 600 秒) を用いて, ベンゼン (同仁 Sp) 溶媒中, 温度  $30 (\pm 0.01) ^\circ\text{C}$  で測定を行った。ポリマー試料溶液は注射器型濾過器 (東ソー前処理ディスク H-13-15) で濾過して測定に供した。濃度  $c$  (g/dL) のポリマー溶液および純溶媒の流下時間をそれぞれ  $t$  および  $t_0$ , 密度をそれぞれ  $\rho$  および  $\rho_0$  とすると, 相対粘度  $\eta_r$  はポアズイユの法則により次式のように与えられる:  $\eta_r = \eta/\eta_0 = \rho t / \rho_0 t_0 \doteq t/t_0$ 。測定溶液が希薄である

ときには  $\rho \doteq \rho_0$  とみなせるので、結局  $t/t_0$  を測定すればよい。また、比粘度は  $\eta_{sp} = \eta_r - 1$ 、還元粘度は  $\eta_{sp}/c$ 、対数粘度は  $(\ln \eta_r)/c$  である。これらの測定値を用いて、(1) 式による Huggins プロットおよび (2) 式による Fuoss-Mead プロットを行い、最小二乗法によって共通切片より固有粘度  $[\eta]$ 、傾きより Huggins 定数  $k'$  および係数  $\beta$  を求めた<sup>7-9)</sup>。

$$\text{Huggins の式: } \eta_{sp}/c = [\eta] + k'[\eta]^2 c \quad (1)$$

$$\text{Fuoss-Mead の式: } (\ln \eta_r)/c = [\eta] - \beta[\eta]^2 c \quad (2)$$

両式は等価な式であり、係数間には  $k' + \beta = 1/2$  の関係がある。

### 3. 結果と考察

#### 2.1 固有粘度 $[\eta]$ の決定

図 3 に Huggins プロットと Fuoss-Mead プロットの結果の例を示す。いずれのプロットにおいても良好な直線となり、両プロットの切片もよく一致した。これらのプロットによって求められた固有粘度  $[\eta]$  および係数  $k'$  と  $\beta$  の値を表 2 にまとめて示す。

ポリマー中の MBP 組成  $X$  が増加するに従って  $[\eta]$  が減少する傾向にある。この場合  $[\eta]$  の値は分子量 (表 1) の変化のみならず、ポリマーの構造 (組成) や溶媒との相互作用の変化に依存するので、一義的に議論できない。Huggins 定数  $k'$  は通常 0.3 ~ 0.6 の値をとることが知られている<sup>10)</sup>。コポリマー BP 1 ~ 44 では  $k' = 0.34 \sim 0.38$  ( $k' + \beta \approx 0.5$ ) であり正常値をとっているが、ホモポリマー BP 100 では  $k' = 0.96$  ( $k' + \beta \approx 0.6$ ) と異常に大きい値を示している。 $k'$  の異常については明確な定説がないが、貧溶媒系で観測されることがある<sup>10)</sup>。

Table 2. Results of Viscosity Measurements for Benzene Solutions of BPX Polymers<sup>a</sup>

Polymer	Huggins plot		Fuoss-Mead plot		av. $[\eta]$	$k' + \beta$
	$[\eta]$	$k'$	$[\eta]$	$\beta$		
BPX <sup>b</sup>						
BP 1	0.917	0.339	0.916	0.154	0.917	0.493
BP 3	0.815	0.341	0.814	0.156	0.815	0.497
BP 6	0.704	0.380	0.705	0.134	0.705	0.514
BP 9	0.690	0.348	0.690	0.152	0.690	0.500
BP 14	0.636	0.377	0.637	0.137	0.636	0.514
BP 15	0.595	0.348	0.595	0.154	0.595	0.502
BP 22	0.559	0.341	0.559	0.159	0.559	0.500
BP 24	0.619	0.358	0.619	0.148	0.619	0.506
BP 32	0.575	0.370	0.575	0.141	0.575	0.511
BP 44	0.507	0.381	0.508	0.135	0.508	0.516
BP 65	0.341	0.402	0.339	0.042	0.340	0.444
BP 100	0.175	0.963	0.175	- 0.365	0.175	0.598

<sup>a</sup> Measurements were done at 30°C. <sup>b</sup> X denotes mol % of MBP unit in BPX polymers.

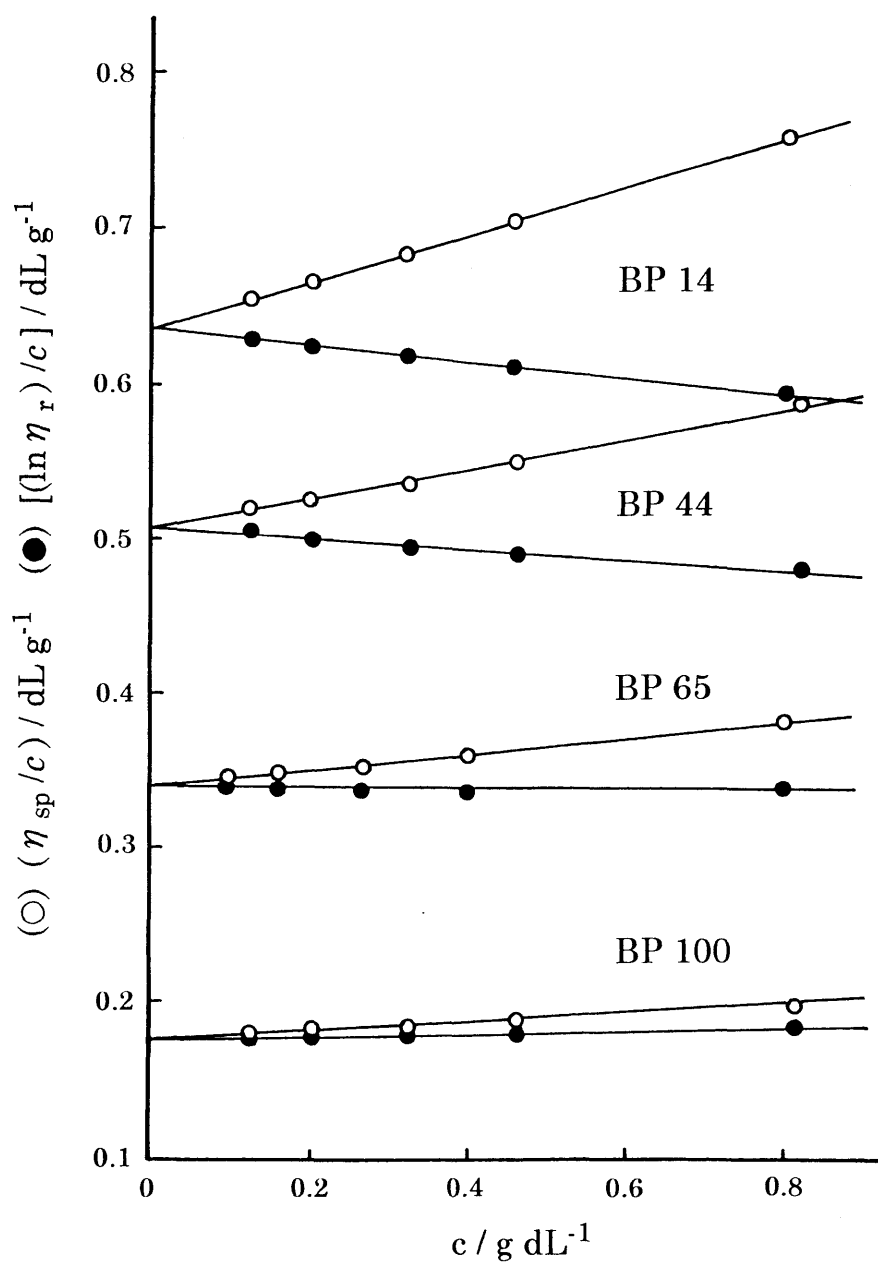


Fig. 3. Huggins plots (○) and Fuoss-Mead plots (●) for benzene solutions of BPX.

## 2.2 流体力学的体積の見積

前節で得られた固有粘度  $[\eta]$  の実測値を用いて、溶液中の高分子鎖の糸まりの大きさ(広がり)の1つの尺度である流体力学的体積  $V_H$  の見積を以下に行った。

Table 3. Hydrodynamic Volumes ( $V_H$ ) and Radii ( $R_H$ ) for BPX Polymers in Benzene

Polymer	$M_n / 10^4$	$[\eta]$	$V_H / 10^{-18} \text{ cm}^3$	$R_H / \text{nm}$
BP 1	21.4	0.917	13.0	14.6
BP 3	21.6	0.815	11.7	14.1
BP 6	19.4	0.705	9.09	12.9
BP 9	19.3	0.690	8.85	12.8
BP 14	17.1	0.635	7.21	12.0
BP 15	16.9	0.595	6.68	11.7
BP 22	17.4	0.559	6.46	11.6
BP 24	17.8	0.619	7.32	12.0
BP 32	18.3	0.575	6.99	11.9
BP 44	18.8	0.508	6.35	11.5
BP 65	16.3	0.340	3.68	9.6
BP 100	13.9	0.175	1.62	7.3

溶液中の鎖状高分子の糸まりの形は平均として球状とみなされ、その球状領域内の溶媒は高分子鎖と一体となって動く、つまり高分子の糸まりはあたかも剛体球のように溶媒中を回転・並進運動すると考えられている（流体力学的等価球モデル）<sup>(10-12)</sup>。この場合、 $[\eta]$  は次の Einstein の粘度式 (3) で表される。

$$[\eta] = 2.5 v_e \quad (3)$$

ここで、 $v_e$  は溶質分子の溶液中での比容（単位質量当たりの体積）である。溶液中での一つの溶質分子の体積は流体力学的体積  $V_H$  と言われ、次式で表される。

$$V_H = v_e M / N_A \quad (4)$$

ここで、 $M$  は溶質高分子の分子量、 $N_A$  はアボガドロ数である。したがって、両式より  $V_H$  は次の (5) 式で与えられる。また、流体力学的半径  $R_H$  は (6) 式で与えられる。

$$V_H = M [\eta] / 2.5 N_A \quad (5)$$

$$R_H = [(3/4) V_H / \pi]^{1/3} \quad (6)$$

一方、Flory-Fox の粘度式 (7) より、 $V_H$  は (8) 式のように平均二乗回転半径  $\langle S^2 \rangle^{1/2}$  と関係づけられている（ $\Phi$  : Flory 定数）。

$$[\eta] = \Phi (6 \langle S^2 \rangle)^{3/2} / M \quad (7)$$

$$V_H = \Phi (6 \langle S^2 \rangle)^{3/2} / 2.5 N_A \quad (8)$$

ここでは、(5) 式と (6) 式を用いて  $V_H$  および  $R_H$  を求めた。計算に用いた  $M_n$  と  $[\eta]$  の実測値および得られた  $V_H$  と  $R_H$  の値を表 3 にまとめて示す。ポリマー中の MBP 組成  $X$  の増加につれて体積  $V_H$  は大きく減少 (1/12) している。また、半径  $R_H$  は約 15 nm (150 Å) から約 7 nm (70 Å) となり小さくなっている。 $V_H$  は  $M_n$  と  $[\eta]$  の積に比例するが、表 3 の結果は  $V_H$  の減少

が  $M_n$  の減少よりもむしろ  $[\eta]$  の減少に大きく帰因していることを示している。

以上の結果より、ポリメタクリル酸メチルの側鎖エステル部にベンゾフェノン発色団を導入することによって、ベンゼン中における高分子鎖の糸まりは縮んでいくと結論される。また、前節で述べた Huggins 定数  $k'$  の異常(表 2)を考えあわせると、ホモポリマー BP 100 に対してベンゼンは貧溶媒であると考えられる。

## 参考文献

- 1) J. Guillet, "Polymer Photophysics and Photochemistry", Cambridge University Press, Cambridge, 1985, Chaps. 7 and 9.
- 2) N. J. Turro, *Pure & Appl. Chem.*, **48**, 405 (1977).
- 3) A. Tsuchida, M. Yamamoto, W. R. Liebe, R. D. Burkhart, and K. Tsubakiyama, *Macromolecules*, **29**, 1589 (1996).
- 4) K. Tsubakiyama, M. Kuzuba, K. Yoshimura, M. Yamamoto, and Y. Nishijima, *Polym. J.*, **23**, 781 (1991).
- 5) 椿山教治, 土田亮, 山本雅英, 西島安則, 日本化学会第 51 秋期年会要旨集 II, p. 885 (1985).
- 6) 小林訓, 鶴飼利尚, 松田大輔, 椿山教治, 第 44 回高分子学会北陸支部研究発表会要旨集, A14 (1995).
- 7) 大矢精治, 松尾斗伍郎, *Chemistry Express*, **4**, 221 (1989).
- 8) K. E. Van Holde, "Physical Biochemistry", Prentice-Hall, 1971, p.141.
- 9) 高分子学会編, 「高分子実験学 11: 高分子溶液」, 共立出版, 1982, 第 4 章.
- 10) 村橋俊介ら共編著, 「高分子化学」, 第 4 版, 共立出版, 1993, 第 7 章.
- 11) 伊勢典夫ら共著, 「新高分子化学序論」, 化学同人, 1995, 第 3 章.
- 12) 岡小天ら共訳, 「フローリ高分子化学(下)」, 丸善, 1956, 第 14 章.

